

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **86115266.8**

⑥ Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 08 F 8/32**  
**C 08 L 63/10, C 08 G 18/83**

⑳ Anmeldetag: **04.11.86**

③① Priorität: **14.11.85 DE 3540464**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.08.87 Patentblatt 87/33**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT CH DE ES LI**

⑦① Anmelder: **PCI Polychemie GmbH Augsburg**  
**Piccardstrasse 10**  
**D-8900 Augsburg 1(DE)**

⑦② Erfinder: **Psader, Josef**  
**Johann-Sebastian-Bach-Strasse 12**  
**D-8901 Neusäss(DE)**

⑦② Erfinder: **Huber, Manfred**  
**Donauwörther Strasse 4**  
**D-8901 Königsbrunn(DE)**

⑦② Erfinder: **Reisch, Bruno**  
**Katharinengasse 24**  
**D-8900 Augsburg(DE)**

⑦④ Vertreter: **Hansen, Bernd, Dr.rer.nat. et al,**  
**Hoffmann, Eitle & Partner Patentanwälte Arabellastrasse**  
**4**  
**D-8000 München 81(DE)**

⑤④ **Reaktive Bindemittel.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung von  
(a) aktivierte Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen aus der Gruppe Epoxy(meth)acrylat, Polyester(meth)acrylat, Polyester/Urethan(meth)acrylat, Polyether(meth)acrylat und ungesättigtem Polyester mit  
(b) Polyaminen mit wenigstens zwei primären oder sekundären Aminogruppen, wobei das Mengenverhältnis von (a) zu (b) im wesentlichen stöchiometrisch ist, zur Herstellung von härtenden Bindemitteln, Imprägnierungsmitteln, Beschichtungsmitteln oder als reaktive Modifizierungsmittel für aminreaktive Polymersysteme.

### Reaktive Bindemittel

Imprägnierungen, Versiegelungen und Beschichtungen auf Methacrylatbasis, die mit Peroxiden gehärtet werden, sind seit langem bekannt und vor allem wegen ihrer hohen Reaktionsgeschwindigkeit sowie  
5 der Tieftemperaturhärtung beliebt. Nachteil ist die hohe Flüchtigkeit des Monomers, so daß sich derartige Anwendungen bei starker Sonneneinstrahlung oder starkem Wind ausschließen. Die Flüchtigkeit des Monomers führt natürlich auch zu  
10 Geruchsbelästigungen während der Applikation. Ein weiterer Nachteil der peroxidgehärteten Methacrylatsysteme ist die kurze Verarbeitungszeit von 10 bis 20 Minuten. Diese kann auch nicht wesentlich verlängert werden, da das Material ansonsten  
15 nicht durchhärtet und vor allem bei dünnen Schichten klebrig bleibt. Beschichtungen auf Methacrylatbasis sind außerdem hart und spröde. Vor allem bei Sanierungsarbeiten auf leicht rissigen oder rissegefährdeten Untergründen ist dies von  
20 Nachteil.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, hart-  
flexible und geruchsarme Beschichtungen auf Meth-  
acrylatbasis zu formulieren. Dazu hat man Copoly-  
mere des Methylmethacrylats mit längerkettigen  
5 Methacrylsäureestern verwendet. Auf diese Weise  
werden bei geringerer Geruchsbelästigung während  
der Applikation zwar flexiblere Beschichtungen er-  
halten, die aber an der Oberfläche klebrig blei-  
ben. Das bekannte Problem der Polymerisationsinhi-  
10 bierung durch Luftsauerstoff, sowohl in den Poren  
von porösen Untergründen - was zu Haftungsproble-  
men führt - als auch an der Oberfläche tritt bei  
so modifizierten Methacrylatsystemen trotz Pa-  
raffinzusatz zum Ausschluß von Luftsauerstoff in  
15 verstärktem Maße auf.

Ebenso muß bei diesem System die kurze Verarbei-  
tungszeit von nur 10 bis 20 Minuten beibehalten  
werden. Die chemische Beständigkeit derartiger Be-  
20 schichtungen ist außerdem deutlich schlechter als  
bei herkömmlichen Methacrylatsystemen.

Daher wird eine nachträgliche Versiegelung mit un-  
modifiziertem Methylmethacrylharz empfohlen, was  
25 einen zusätzlichen Arbeitsgang erforderlich macht.

Ein geruchsarmes Methacrylatsystem auf der Basis  
von Dipentenylloxyethylmethacrylat ist bekannt. Der  
kommerzielle Einsatz dieses Produktes scheitert  
30 allerdings an dem gegenüber herkömmlichen Meth-  
acrylatharzen mehrfach höheren Preis. Selbst ge-  
genüber Epoxidharzen liegt der Preis noch wesent-  
lich höher.

Eine weitere Möglichkeit der Flexibilisierung kann man durch urethanmodifizierte Methylmethacrylatharze erzielen. Man erhält dabei zwar flexiblere und klebfreie Beschichtungen, muß aber den Nach-  
 5 teil in Kauf nehmen, daß der Verarbeiter vor Ort mit drei Komponenten hantieren muß, nämlich Füllstoffen, isocyanathaltigem Methacrylatharz und Initiator.

10 Eine der Komponenten, das urethanmodifizierte Methylmethacrylatharz, ist zudem physiologisch bedenkllich und muß vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden.

15 Aufgabe der Erfindung ist es, neue reaktive Bindemittel zur Verfügung zu stellen, die leicht und in vielfachen Modifikationen hergestellt werden können und als solche als Bindemittel, für Imprägnierungen, Versiegelungen, Beschichtungen oder als  
 20 reaktive Modifizierungsmittel für aminreaktive Polymersysteme verwendet werden können.

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung gemäß Anspruch 1 gelöst.

25 Durch die Auswahl der Komponenten (a) und (b) können die physikalischen und chemischen Eigenschaften der daraus erhaltenen Produkte in weiten Grenzen variiert werden.

30 Aktivierete Doppelbindungen enthaltende Verbindungen sind im Sinne der Erfindung Epoxy(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyester/Urethan(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate und ungesättigte Polyester. Solche Verbindungen sind also

beispielsweise: Das Umsetzungsprodukt eines Epoxidharzes auf Basis Bisphenol A mit (Meth)-acrylsäure, wobei diese Umsetzung ganz oder teilweise erfolgen kann, so daß noch gegebenenfalls freie Epoxygruppen in dem Umsetzungsprodukt enthalten sind. Als Polyester(meth)acrylat kommt beispielsweise das Umsetzungsprodukt aus Hexandiol, Adipinsäure und Hydroxypropylmethacrylat in Frage. Ein Polyester/Urethan(meth)acrylat ist beispielsweise ein Produkt, das sich aus Butandiol, Adipinsäure, Toluylendiisocyanat und Hydroxyethylmethacrylat aufbaut. Ein Polyether(meth)acrylat erhält man beispielsweise durch Umsetzen von Polyethylen-, oder Polypropylenoxid mit (Meth)acrylsäure. Ungesättigte Polyester sind solche Verbindungen, wie sie dem Fachmann für die Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen bekannt sind, beispielsweise das Umsetzungsprodukt aus Maleinsäureanhydrid mit einem Diol, z.B. Butandiol.

Diese aktivierte Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen können mit Radikalfängern entsprechend stabilisiert werden. Geeignete Stabilisierungsmittel sind beispielsweise Radikalfänger wie Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether. Diese Stabilisatoren stören auch bei der späteren Härtung mit Polyaminverbindungen nicht.

Die Komponente (b), das Polyamin, ist eine Verbindung, die wenigstens zwei primäre oder sekundäre Aminogruppen enthält. Solche Polyamine sind dem Fachmann bei der Verwendung mit Epoxidharzen bekannt. Sie werden unter anderem in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie Makromolekulare Stoffe 2", 4. Aufl., Bd. 14/2, Seiten 516 bis 523

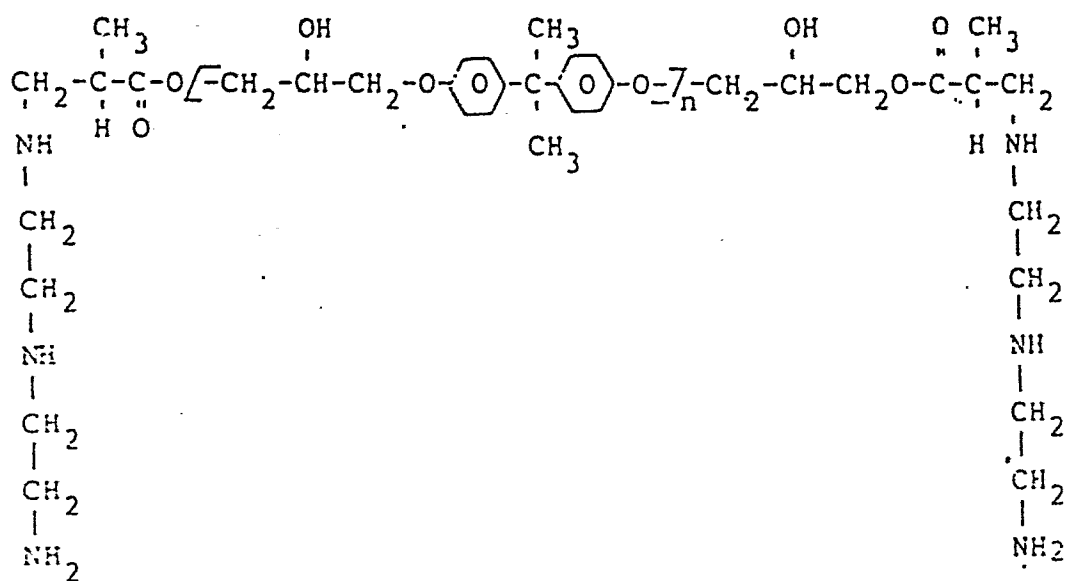
und H. Kittel, "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Bd. 1, Teil 2, Seiten 664 bis 668 beschrieben.

- 5 Geeignete Polyamine sind somit beispielsweise: Diethylentriamin, Isophorondiamin und Trimethylhexamethylendiamin.

- 10 Das Mengenverhältnis der Komponente (a) zu der Komponente (b) ist durch die Stöchiometrie grundsätzlich vorgegeben. Dies bedeutet nicht, daß eine vollständige stöchiometrische Umsetzung erfolgen muß oder angestrebt wird. Die Mengenverhältnisse können deshalb so gewählt werden, daß nur ein Teil
- 15 der jeweiligen Reaktivität bzw. Aktivität in den Komponenten (a) und (b) für die Umsetzung zwischen diesen Komponenten verbraucht wird. Dies wird im Anspruch 1 als "im wesentlichen stöchiometrisch" bezeichnet.

- 20 Das reaktive, mit Polyaminen härtende Bindemittel wird vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte aminreaktive Polymersystem, angewendet.

- 25 Um bei dem erfindungsgemäßen Bindemittelsystem zu räumlich vernetzten Polymergerüsten zu kommen, wird einer der beiden hauptsächlichen Reaktionspartner (a) und (b) in einer Funktionalität
- 30 größer 2 gewählt, wobei der andere mindestens eine Funktionalität von 2 aufweisen muß. Schematisiert laufen am Beispiel eines Epoxymethacrylats mit Diethylentriamin als Härter folgende Reaktionen ab:



n = 1 - 10

In den nachfolgenden Beispielen wird die Verwendung der aktivierte Doppelbindungen enthaltenen Verbindungen für Imprägnierungen, Versiegelungen oder Beschichtungen gezeigt.

5

Die Mengenangaben in den Beispielen sind jeweils Gewichtsteile.

10

Beispiel 1

Komp. I 50,0 Teile Polyester/Urethan(meth)acrylat,  
aufgebaut aus Butandiol,  
Adipinsäure, Toluylendiisocyanat  
und Hydroxyethylmethacrylat,  
MG ca. 650

15

50,0 Teile

20

Komp. II 9,0 Teile Xylylendiamin

Beide Komponenten werden miteinander gründlich vermischt. Man erhält eine lösungsmittelfreie Versiegelung mit einer Verarbeitungszeit von 12 Minuten, die innerhalb von 8 Stunden bei Raumtemperatur aushärtet und Filme hoher Härte und Kratzfestigkeit ergibt und eine gute Beständigkeit gegen Lösungsmittel zeigt.

25

30

Beispiel 2

Komp. I 50,0 Teile Epoxyacrylat der Formel A  
30,0 Teile Schwerspat  
30,0 Teile Quarzmehl,  
30,0 Teile Quarzsand  
140,0 Teile

35

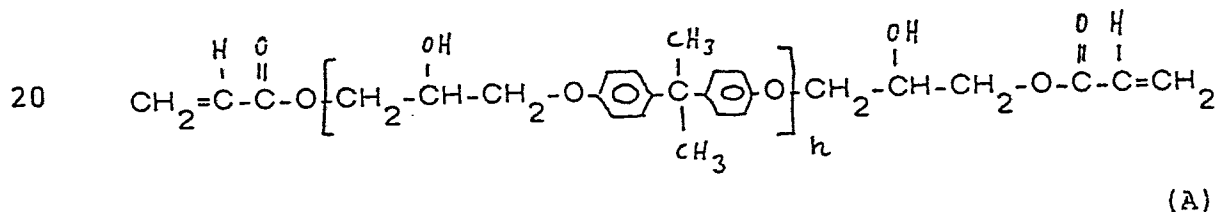


Komp. II 9,0 Teile Xylylendiamin

Man erhält eine selbstverlaufende Beschichtungsmasse.  
Die Topfzeit beträgt ca. 35 Minuten. Die ausgehärtete  
5 Beschichtung weist eine zäh-harte und kratzfeste Oberfläche auf und ist besonders für leicht rissige bzw. rissegefährdete Untergründe geeignet.

Dieses Beispiel zeigt, daß man zu den erfindungsgemäß  
10 verwendeten Bindemitteln übliche Füllstoffe, im vorliegenden Falle Schwerspat, Quarzmehl und Quarzsand hinzufügen kann.

Im allgemeinen können bis zu etwa 120 Gew.-% an Füll-  
15 stoffen sowie üblichen Additiven, wie Farbstoffe etc. zugegeben werden.



$$n = 1-2$$

25

30

Beispiel 3

5	Komp. I	50,0 Teile	Polyestermethacrylat, aufgebaut aus Hexandiol, Adipinsäure und Hydroxypropylmethacrylat, MG ca.500
		30,0 Teile	Schwerspat
		30,0 Teile	Quarzmehl
		<u>30,0</u> Teile	Quarzsand
10		140,0 Teile	
15	Komp. II	20,0 Teile	modifizierter aliphatischer Poly- aminhärter (mit einem H-Äquivalent- gewicht von 95 g/Mol)
		15,0 Teile	modifizierter aliphatischer Poly- aminhärter (mit einem H-Äquivalent- gewicht von 135 g/Mol)
		<hr/> 35,0 Teile	

20

Nach dem Mischen der Komponenten I und II erhält man eine Fugenvergußmasse mit einer Verarbeitungszeit von 20 bis 25 Minuten. Das ausgehärtete Material ist stramm-elastisch und für befahrbare Fugen geeignet.

25

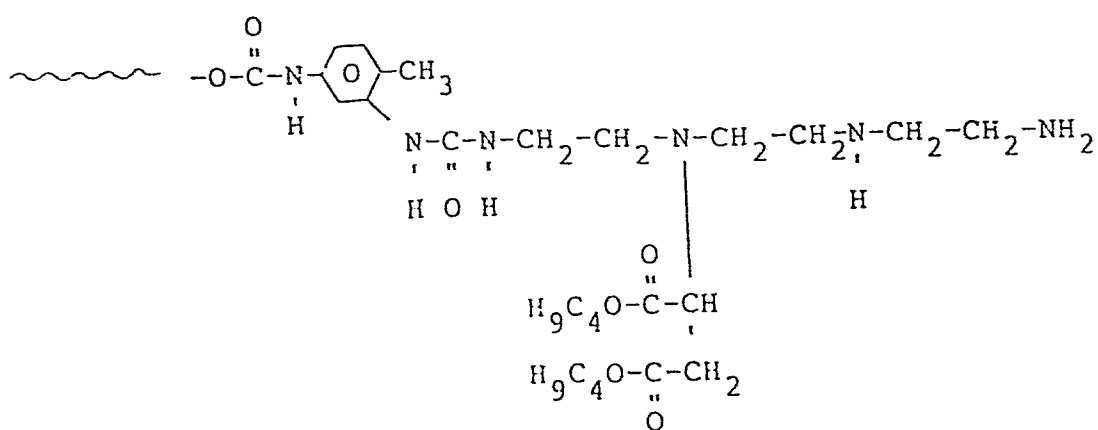
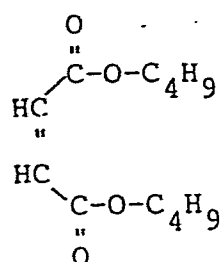
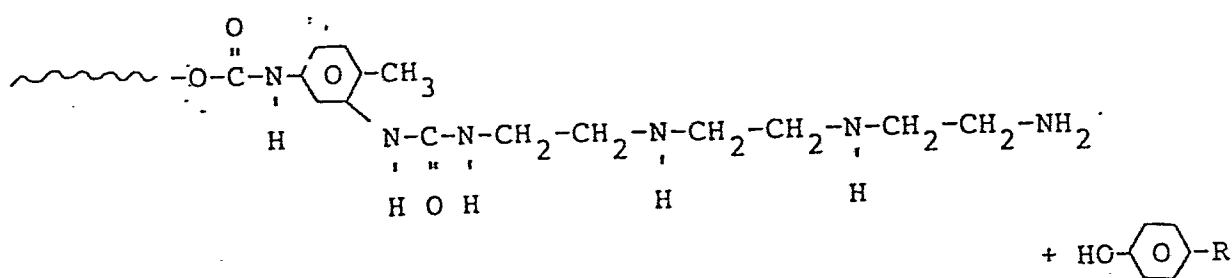
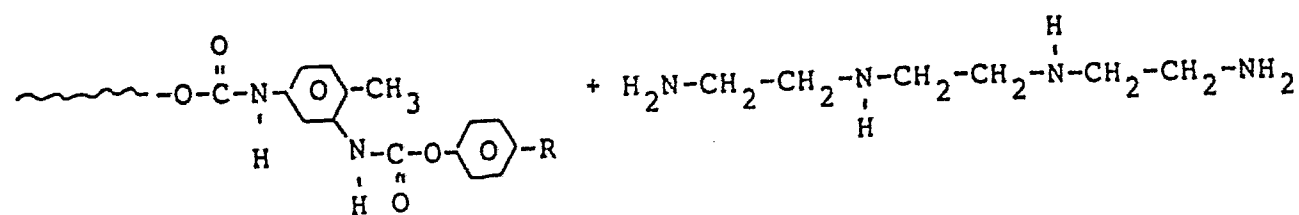
Aus dem Stand der Technik sind Bindemittel mit verkappten Isocyanatgruppen, die mit mehrfunktionalen Aminen, z.B. Isophorondiamin oder mit Trimethylhexamethylendiamin gehärtet werden können, bekannt. Solche Produkte finden beispielsweise als Bindemittel für Dachbeschichtungen, für dauerelastische Dichtungsmassen, auch in Verbindung mit Teer, sowie zum Elastifizieren von Epoxidharzen,

30



verstanden, bei denen die Polymeren reaktions-  
fähige Gruppen enthalten, welche mit dem aktiven  
Wasserstoff eines Amins zu reagieren in der Lage  
sind. Solche aminreaktiven Polymersysteme sind  
5 insbesondere Epoxidharzsysteme, von denen ja be-  
kannt ist, daß sie mit Aminen härten. Dazu gehören  
weiterhin auch beispielsweise Polymersysteme mit  
verkappten Isocyanatgruppen, bei denen man mit der  
Kombination aus (a) und (b) die gewünschte Modifi-  
10 zierung durchführen kann und man auf diese Weise  
den Zusatz von Weichmachern vermeidet.

Am Beispiel von Toluylendiisocyanat mit verkappten  
Isocyanatgruppen findet unter Verwendung von Tri-  
15 ethylentetramin als Härter und Maleinsäuredibutyl-  
ester folgende Reaktion statt:



USW.

 = Prepolymergerüst

Durch den Einbau des reaktiven Modifizierungsmittels in das Polymergerüst ist eine Auswanderung desselben ausgeschlossen, die Chemikalienbeständigkeit und die Shore-A-Härte kann selbst bei hohen Anteilen des Modifizierungsmittels im erwünschten Bereich (20 bis 40) gehalten werden. Durch die Auswahl des reaktiven Modifizierungsmittels ist eine gewisse Steuerung der Shore-A-Härte möglich. Außerdem neigen so formulierte Produkte weniger zum Kleben.

Die Erfindung ermöglicht also die Herstellung von hochgefüllten Formulierungen für Fugendichtungsmassen, Dachbeschichtungen etc. mit guten mechanischen und chemischen Eigenschaften. Dies führt zu wirtschaftlichen Vorteilen, einmal dadurch, daß die Systeme höher gefüllt werden können und zum anderen dadurch, daß die erfindungsgemäß verwendeten reaktiven Modifizierungsmittel preiswert zur Verfügung stehen.

Wie an dem vorher gezeigten Beispiel der Umsetzung von Toluylendiisocyanat mit verkappten Isocyanatgruppen unter Verwendung von Triethylentetramin als Härter und von Maleinsäuredibutylester schon gezeigt wurde, kann eine weitere Komponente mitverwendet werden. Diese weitere Komponente kann ein mono- oder mehrfunktioneller alpha,beta-ungesättigter Aldehyd, Keton, Carbonsäureester, Vinyl-ester, Maleinsäureester, Fumarsäureester oder Acrylnitril sein. Diese weiteren Verbindungen werden, im Falle ihres Einsatzes, zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) verwendet, wodurch eine weitere Modifizierung und Flexibilisierung

Geeignete alpha,beta-ungesättigte Aldehyde sind beispielsweise Acrolein und Crotonaldehyd. Ein geeignetes alpha,beta-ungesättigtes Keton ist beispielsweise Isophoron. Als Carbonsäureester kommt beispielsweise ein Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Alkylester in Frage. Geeignete Vinylester sind Vinylacetat und Vinylpropionat. Als Maleinsäure- oder Fumarsäureester können Maleinsäurediäthylester und Fumarsäuredihexylester genannt werden.

## 15

20

30

35

Die gießfähige Fugendichtungsmasse hat eine Ver-  
 arbeitszeit von ca. 1 Stunde, eine Shore-A-  
 Härte von 15 bis 20 im ausgehärteten Zustand und  
 eine sehr hohe Dehnfähigkeit und Kerbzähigkeit.  
 5 Aufgrund der Teermodifizierung ist sie für Deh-  
 nungsfugen im Tiefbau geeignet. Ein vergleichbarer  
 Ansatz ohne die Mitverwendung des reaktiven Ver-  
 dünners Maleinsäuredibutylester ist nicht gieß-  
 10 fähig, weist eine Shore-A-Härte von 30 bis 35 auf  
 und ist klebrig an der Oberfläche.

#### Beispiel 5

Komp. I    75,0 Teile Phenolblockiertes Isocyanat-  
 15            prepolymer  
             20,0 Teile Benzylbutylphthalat  
             9,1 Teile Epoxyacrylat aus Beispiel 2  
             1,2 Teile Butylacrylat/Vinylisobutyl-  
                  ether-Copolymerisat  
 20            2,0 Teile Polyacrylsäurebutylester  
             1,0 Teile epoxyfunktionelles Trimethoxy-  
                  silan (Haftvermittler)  
             92,0 Teile China Clay  
             15,1 Teile Cumaron-Inden-Harz  
 25            (Molekulargewicht ca. 1000)  
             5,0 Teile Talkum  
             8,0 Teile hydrophobe Kieselsäure  
             ———  
             228,4 Teile  
 30  
 Komp. II    3,2 Teile Diethylentriamin  
             1,5 Teile Katalysator (ortho-  
                  Toluyldiguanid)  
             30,0 Teile Cumaron-Inden-Harz mit einem  
 35



Molekulargewicht von ca. 1000

34,7 Teile

5 Die standfeste Fugendichtungsmasse hat eine Ver-  
 arbeitungszeit von 1,5 Stunden. Die Shore-A-Härte  
 beträg 30. Dehnfähigkeit und Rückstellvermögen  
 sind hervorragend. Sie kann für Dehnungsfugen im  
 Hochbau eingesetzt werden.

10 Ein vergleichbarer Ansatz ohne das reaktive Modi-  
 fizierungsmittel Epoxyacrylat weist eine so feste  
 Konsistenz auf, daß das Material nicht mehr  
 spritzbar ist. Die Shore-A-Härte eines solchen  
 15 Materials beträgt ca. 50.

Patentansprüche:

1. Verwendung von

(a) aktivierte Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen aus der Gruppe Epoxy(meth)acrylat, Polyester(meth)acrylat, Polyester/Urethan(meth)acrylat, Polyether(meth)acrylat und ungesättigtem Polyester mit

(b) Polyaminen mit wenigstens zwei primären oder sekundären Aminogruppen, wobei das Mengenverhältnis von (a) zu (b) im wesentlichen stöchiometrisch ist, zur Herstellung von härten- den Bindemitteln, Imprägniermitteln, Beschichtungsmitteln oder als reaktive Modifizierungsmittel für aminreaktive Polymersysteme.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mono- oder mehrfunktionelle alpha,beta-ungesättigte Aldehyde, Ketone, Carbonsäureester, Vinylester, Maleinsäureester, Fumarsäureester oder Acrylnitril neben den Komponenten (a) und (b) verwendet werden.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das aminreaktive  
Polymersystem ein übliches Epoxidharzsystem ist.

5 4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß man das reaktive,  
mit Polyamin härtende Bindemittel in einer Menge  
von 2 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Poly-  
mersystem, anwendet.

10 5. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß zur Stabilisierung  
der aktivierte Doppelbindungen enthaltenden Ver-  
bindungen Radikalfänger verwendet werden.

15 6. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß der Radikalfänger  
Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether ist.